ELECTROLYTE FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR, AND THE ELECTROLYTIC CAPACITOR USING THE SAME

Patent number:

JP2003142346

Publication date:

2003-05-16

Inventor:

TAKEDA MASAYUKI: TAKEHARA MASAHIRO; UE MAKOTO

Applicant:

MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international:

H01G9/035

- curopean:

Application number: JP20020135387 20020510

Priority number(s): JP20020135387 20020510; JP20010141405 20010511; JP20010252628

20010823

Abstract of JP2003142346

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for an electrolytic capacitor, which has high electrical conductivity, superior thermal stability and high withstand voltage. SOLUTION: The electrolyte for electrolytic capacitor, containing tetrafluoro-aluminic acid ions comprises a salt and a solvent. Electrical conductivity X (mS: cm<-1>) and the withstand voltage Y (V) of the capacitor at a temperature 25 deg.C is to satisfy the relation in formula (I): Y>=-7.5X+150, where X>=4 and Y>0.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-142346 (P2003-142346A)

(43)公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(51) Int.Cl.'

鐵別配号

FΙ

テーマコート*(参考)

H01G 9/035

H01G 9/02

311

密査請求 未請求 請求項の数34 OL (全 15 頁)

(21)出願番号	特顧2002-135387(P2002-135387)	(71)出願人	000005968
(22) 出頭日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張國 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先相主張岡	平成14年5月10日(2002.5.10) 特願2001-141405(P2001-141405) 平成13年5月11日(2001.5.11) 日本(JP) 特顏2001-252628(P2001-252628) 平成13年8月23日(2001.8.23) 日本(JP)	(72) 発明者 (72) 発明者 (74) 代理人	三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 武田 政章 茨城県憩敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内 竹原 雅裕 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内 100078682
	-		弁理士 津国 肇 - 最終質に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用電解液及びそれを用いた電解コンデンサ

(57)【嫈約】

【課題】 電気伝導率が高く、熱安定性に遅れ、耐電圧 性の高い電解コンデンサ用電解液を提供することであ

【解決手段】 テトラフルオロアルミン酸イオンを含有*

の関係を満たすことを特徴とする電解コンデンサ用電解

*することを特徴とする電解コンデンサ用電解液、及び、 塩と溶媒を含む電解コンデンサ用電解液であって、25 ℃における電気伝導率X(mS・cm-1)とコンデンサの耐 電圧Y(V)が、

式(I): Y≥-7.5X+150 かつ X≥4、Y>0 液である。

(2)

特期2003-142346

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロアルミン酸イオンを含有 する電解コンデンサ用電解液。

1

【請求項2】 テトラフルオロアルミン酸イオンを、テ トラフルオロアルミン酸の第四級オニウム塩、アミン 塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩からなる群より 選択される1種以上の塩の形態で含有する、請求項1記 戯の電解コンデンサ用電解液。

【請求項3】 第四級オニウム塩が、第四級アンモニウ 及び第四級アミジニウム塩からなる群より選択される1 種以上である、請求項2記載の電解コンデンサ用電解

【請求項4】 第四級オニウム塩の炭素数の和が、4~ 12である、請求項2又は3記載の電解コンデンサ用電

【請求項5】 第四級オニウム塩の第四級オニウムイオ ンが、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルア ンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルト リメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、 N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メ チルビロリジニウム、1、3・ジメチルイミダゾリウ ム、1、2、3 ートリメチルイミダゾリウム、1 ~エチ ルー3-メチルイミダゾリウム、1-エチルー2、3-ジメチルイミダゾリウム、1,2,3、4ーテトラメチ ルイミダゾリウム、1,3~ジエチルイミダゾリウム、 2-エチルー1、3-ジメチルイミダゾリウム、1、3 -ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1,3 ージメチルー2-nーペンチルイミダゾリウム、1,3 ージメチルー2 - n - ヘプチルイミダゾリウム、1, 3. 4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチルー1. 3. 4ートリメチルイミダゾリウム、1. 3ージメチル ベンゾイミダゾリウム、1-フェニルー3-メチルイミ ダゾリウム、1 ーベンジルー3 - メチルイミダゾリウ ム、1-フェニルー2、3-ジメチルイミダゾリウム、 1 - ベンジルー2、3 - ジメチルイミダゾリウム、2 -フェニルー1, 3ージメチルイミダゾリウム、2ーベン ジルー1, 3 -ジメチルイミダソリウム、1, 3 -ジメ チルイミダゾリニウム、1、2、3-トリメチルイミダ ゾリニウム、1ーエチルー3ーメチルイミダゾリニウ ム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム、 1.2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチルー1, 3-ジメチルイミダブリニウム、1、3-ジメチルー2-n ープロピルイミダゾリニウム、1.3-ジメチルー2n-ペンチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-2 - n - ヘプチルイミダゾリニウム、1.3.4-トリメ チルイミダゾリニウム、2-エチル-1,3,4-トリ メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイ

ニウム、1 - フェニル…2, 3 - ジメチルイミダゾリニ ウム、1-ベンジル-2、3-ジメチルイミダゾリニウ ム、2-フェニルー1、3-ジメチルイミダゾリニウム 及び2-ベンジル-1、3-ジメチルイミダゾリニウム からなる群より選択される1種以上である、請求項2~ 4のいずれか1項記載の電解コンデンサ用電解液。

2

【請求項6】 電解液が、溶媒を50重量%以上含有 し、該溶媒が、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リ ン酸エステル、ニトリル、アミド、スルホン、アルコー ム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム塩 10 ル及び水からなる群より選択される1種以上である、請 求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の電解コンデンサ用電解

> 【請求項7】 溶媒が、スルホラン及び3-メチルスル ホランからなる群より選択される1種以上を、溶媒の総 重量に対して40重量%以上含む、請求項6記載の電解 コンデンサ用電解液。

【請求項8】 溶媒が、炭酸エステル、カルボン酸エス テル、リン酸エステル、ニトリル、アミド及びアルコー ルからなる群より選択される1種以上を、溶媒の経重量 20 に対して、40 重量%以上含む、請求項6記載の電解コ ンデンサ用電解液。

【請求項9】 溶媒が、ケーブチロラクトン及びエチレ ングリコールからなる群より選択される1種以上を、溶 媒の経重量に対して40萬量%以上含む、請求項8記載 の電解コンデンサ用電解液。

【請求項10】 溶媒がスルホラン及び/又はァーブチ ロラクトンであり、該溶媒にテトラフルオロアルミン酸 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム又はテ トラフルオロアルミン酸1、2、3、4-チトラメチル 30 イミダゾリニウムを、電解液の総重量に対して、5~4 0重量%で添加する、請求項1記載の電解コンデンサ用 電解液。

【韶求項11】 電解液が、更にニトロ化合物、リン化 合物、ホウ素化合物、金属酸化物粒子、ポリアルキレン グリコール及びシリコーンオイルからなる群より選択さ れる1種以上の添加剤を含む、請求項1~10のいずれ か1項記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項12】 電解液が、1 重量%以下の水分を含有 する、請求項1~11のいずれか1項記載の電解コンデ 40 ンサ用電解液。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか1項記載の 電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサ。

【請求項14】 電極表面に電気絶縁性の酸化皮膜を有 する陽極側電極と、これにセパレータを介して対向配置 された陰極側電極を有する電解コンデンサであって、該 セパレータに保持される電解液が請求項1~12のいず れか1項記載の電解コンデンサ用電解液である、電解コ ンデンサ。

【請求項15】 テトラフルオロアルミン酸イオンを含 ミダゾリニウム、1-ベンジルー3-メチルイミダゾリ 50 有する導電性材料を用いる電気化学素子。

(3)

特開2003~142346

【請求項16】 塩と溶媒を含む電解コンデンサ用電解 液であって、25℃における電気伝導率X(m5·cm²)*

Y≧-7. 5X+150 かつ X≥4、Y>0 (1)

の関係を消たすことを特徴とする電解コンデンサ用電解 液。

※【請求項】7】 更に式 (II):

Ж Y≧-7. 5X+150 かつ X≧8, Y>0

* とコンデンサの耐電圧Y(V)が、式(1):

の関係を満たす、請求項16記載の電解コンデンサ用電 解液。

【請求項18】 電解液が、溶媒を50萬量%以上含有 し、かつ該溶媒中の沸点250℃以上、融点-60~4 10 サ用電解液。 0℃、及び誘電率(ε、25℃)25以上を有する溶媒 の重量比率が、沸点190以上、250℃未満、融点− 60~40℃、及び誘電率(ε、25℃)25以上を有 する溶媒の重量比率以上である、請求項16又は17に 記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項19】 該溶媒中の沸点250℃以上、融点-60~40℃、及び誘電率(ε、25℃)25以上を有 する溶媒がスルホンである、請求項18に記載の電解コ★ $Y \ge -7.5X + 220$

の関係を満たす、請求項2 1 記載の電解コンデンサ用電 20 アンモニウム、ジェチルジメチルアンモニウム、エチル 解液。

【請求項23】 該溶媒中の沸点190℃以上、250 *C未満、融点-60~40°C、及び誘電率(ε、25 ℃) 25以上を有する溶媒が、炭酸エステル、カルボン 酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド及びア ルコールからなる群より選択される1種以上である、諦 求項21又は22に記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項24】 該溶媒中の沸点190℃以上、250 °C未満、融点−60~40°C、及び誘電率(ε、25 エチレングリコールである、請求項23記載の電解コン デンサ用電解液。

【請求項25】 電解液が、テトラフルオロアルミン酸 イオンを含有する、請求項16~24のいずれか1項記 載の電解コンデンサ用電解液。

【詰求項26】 チトラフルオロアルミン酸イオンを、 テトラフルオロアルミン酸の第四級オニウム塩、アミン 塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩からなる群より 選択される1種以上の塩の形態で含有する、請求項25 記載の電解コンデンサ用電解液。

【請求項27】 第四級オニウム塩が、第四級アンモニ ウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム 塩及び第四級アミジニウム塩からなる群より選択される 1種以上である、請求項26記載の電解コンデンサ用電 解液。

【 請求項28】 第四級オニウム塩の炭素数の和が、4 ~12である、 語求項26又は27に記載の電解コンデ ンサ用電解液

【請求項29】 第四級オニウム塩の第四級オニウムイ

★ンデンサ用電解液。

【謂求項20】 該スルホンが、スルホラン又は3-メ チルスルホランである、請求項19記載の電解コンデン

 (Π)

【請求項21】 電解液が、溶媒を50重量%以上含有 し、かつ該溶媒中の沸点190℃以上、250℃未満、 融点−60~40℃、及び誘電率(ε、25℃) 25以 上を有する溶媒の重量比率が、沸点250°C以上、融点 -60~40℃、及び誘電率(ε、25℃) 25以上を 有する溶媒の重量比率を上回る、請求項16又は17に 記載の電解コンデンサ用電解液。

【 請求項22 】 更に、式 (III):

 (ΠI)

'ト リメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、 N. Nージメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メ チルピロリジニウム、1、3-ジメチルイミダゾリウ ム、1、2、3-トリメチルイミダブリウム、1-エチ ルー3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1,2,3,4ーテトラメチ ルイミダゾリウム、1.3-ジエチルイミダゾリウム、 2-エチル-1、3-ジメチルイミダゾリウム、1、3 -ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1,3 $^{f c}$)25以上を有する溶媒が、rープチロラクトン又は 30 ージメチルー2- ${f n}$ ーベンチルイミダゾリウム、1.3 ージメチルー2-n-ヘブチルイミダゾリウム、1. 3, 4ートリメチルイミダゾリウム、2-エチルー1. 3,4-トリメチルイミダゾリウム、1,3-ジメチル ベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチルイミ ダゾリウム、1 -ベンジル-3 -メチルイミダゾリウ ム、1-フェニルー2、3-ジメチルイミダゾリウム、 1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-フェニルー1、3ージメチルイミダゾリウム、2ーベン ジルー1.3~ジメチルイミダゾリウム、1.3-ジメ 40 チルイミダゾリニウム、1、2、3ートリメチルイミダ ソリニウム、1 -エチル-3-メチルイミダゾリニウ ム、1-エチルー2、3-ジメチルイミダゾリニウム、 1.2.3.4ーテトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチル-1、3-ジメチルイミダゾリニウム、1、3ージメチルー2ーn ープロビルイミダゾリニウム、1.3ージメチルー2ー n-ペンチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-2 -n-ヘプチルイミダゾリニウム、1,3,4-トリメ チルイミダゾリニウム、2-エチル-1,3,4-トリ オンが、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチル 50 メチルイミダゾリニウム、1-フェニルー3-メチルイ

(4)

特開2003-142346

6

ミダゾリニウム、1-ベンジルー3-メチルイミダゾリ ニウム、1-フェニルー2、3-ジメチルイミダゾリニ ウム、1-ベンジルー2、3-ジメチルイミダブリニウ ム、2-フェニル・1、3-ジメチルイミダゾリニウム 及び2-ベンジル-1、3-ジメチルイミダゾリニウム からなる群より選択される1種以上である、請求項26 ~28のいずれか1項記載の電解コンデンサ用電解液。 【請求項30】 溶媒がスルホラン及び/又はアーブチ ロラクトンであり、該溶媒にテトラフルオロアルミン酸 1-エチル-2.3-ジメチルイミダゾリニウム又はテ 10 性も不十分であったため、一般に定格電圧が35 v以下 トラフルオロアルミン酸1,2,3,4-チトラメチル

【請求項31】 電解液が、更にニトロ化合物、リン化 合物、ホウ素化合物、金属酸化物粒子、ポリアルキレン グリコール及びシリコーンオイルからなる群より選択さ れる1種以上の添加剤を含む、請求項16~30のいず れか1項記載の電解コンデンサ用電解液。

イミダゾリニウムを、電解液の総重量に対して、5~4

0重堂%で添加する、請求項16又は17に記載の電解

【請求項32】 電解液が、1 重量%以下の水分を含有 20 する、請求項16~31のいずれか1項記載の電解コン デンサ用電解液。

【請求項33】 請求項16~32のいずれか1項記載 の電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサ。

【請求項34】 電極表面に電気絶縁性の酸化皮膜を有 する陽極側電極と、とれにセパレータを介して対向配置 された陰極側電極を有する電解コンデンサであって、該 セパレータに保持される電解液が請求項16~32のい ずれか1項記載の電解コンデンサ用電解液である、電解 コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

コンデンサ用電解液。

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は、電解コンデンサ用 電解液及びそれを用いた電解コンデンサに関する。

[0002]

【従来の技術】電解コンデンサは、小型でありながら大 きな静電容量を有する点に特徴があり、低周波のフィル ターやバイパス用に多用されている。電解コンデンサ は、一般に陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回 1及び図2参照)。陽極箔には誘電体層として絶縁性酸 化皮膜を形成したアルミニウムやタンタル等の金属が使 用され、陰極箔にはエッチング処理を施したアルミニウ 人箔が一般に使用されている。そして、陽極と陰極の問 に介在するセパレータには両極の短絡を防ぐために電解 液が含浸されており、真の陰極として機能している。と のため、電解液は電解コンデンサの特性に大きな影響を 与える重要な構成物である。

【0003】電解液特性の中でも電気伝導率は、電解コ ンデンサのエネルギー損失やインピーダンス特性等に直 50 [0008]本発明(2)は、塩と溶媒を含む電解コン

接関わるととから、高い電気伝導率を有する電解液の開 発が盛んに行われている。例えば、ケーブチロラクトン 等の非ブロトン性溶媒にフタル酸やマレイン酸等の第四 級アンモニウム塩(特開昭62-145.715号公報及 び特開昭62-145713号公報) や第四級アミジニ ウム塩(国際公開: WO95/15572号パンフレッ ト及び特開平9-283379号公報)を溶解した電解 液が提案されている。しかし、これらの電解液は、イオ ンの移動度が十分でなく、また陽極アルミニウムの化成 のコンデンサにしか用いることができなかった。すなわ ち、これらの電解液においては、一般に電気伝導率Xは 13mS・cm¹程度以下であり、耐電圧Yは100V程度 以下のものしか得られず、かつ、電気伝導率Xが比較的 大きな13㎡・㎡ という値を示す電解液においては、 耐電圧が約60Vと小さく、一方、耐電圧Yが比較的大 きな100Vという値を示す電解液においては、電気伝 導率が8 mS・cm⁻¹程度と小さかった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】電解コンデンサ用電解 液は、電気伝導率がより高く、熱安定性により優れ、耐 電圧性のより高い性質が要求されており、またこれらの 性質を兼ね備えることが必要とされている。また電解コ ンデンサにおいても、インピーダンスがより低く、熱安 定性により優れ、耐電圧性のより高い電解コンデンサが 要求されており、またとれらの性質を兼ね備えることが 必要とされている。しかしながら、従来、このような要 望にこたえる電解コンデンサ用電解液及び電解コンデン サは実現できていない。

30 [0005]

> 【課題を解決するための手段】これらの課題を解決する ために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、電解液を 構成する塩(カチオン成分及びアニオン成分)の選択。 溶媒の選択等を注意深く行うことにより、また、電解液 が特定の条件を満たす場合に、従来に比べて飛躍的に性 能の向上した、優れた電解コンデンサ用電解液及び電解 コンデンサを得ることができることを見出し、本発明を 完成するに至った。

【0006】本発明(1)は、テトラフルオロアルミン し、これをケースに収納して密封した構造を有する(図 40 酸イオンを含有する電解コンデンサ用電解液であり、チ トラフルオロアルミン酸イオンを、テトラフルオロアル ミン酸の第四級オニウム塩、アミン塩、アンモニウム塩 及びアルカリ金属塩からなる群より選択される1種以上 の塩の形態で含有する、上記の電解コンデンサ用電解液

> 【0007】また、本発明は、本発明(1)の電解コン デンサ用電解液を用いた電解コンデンサであり、テトラ フルオロアルミン酸イオンを含有する導電性材料を用い る電気化学素子である。

(5)

特開2003-142346

デンサ用電解液であって、25°Cにおける電気伝導率X (mS·cm-1)とコンデンサの耐電圧Y(V)が、式

の関係を満たすことを特徴とする電解コンデンサ用電解※

Y≧-7. 5X+150 かつ X≥8、Y>0

の関係を満たす、上記の電解コンデンサ用電解液であ

る。

【0009】また、本発明は、電解液が、溶媒を50重 登%以上含有し、かつ該裕媒中の沸点250℃以上、融 点-60~40°C、及び誘電率(ε、25°C) 25以上 10 例えば、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチル を有する溶媒の重量比率が、沸点190以上、250℃ 未満、融点-60~40℃、及び誘電率(ε、25℃) 25以上を有する溶媒の重量比率以上である。本発明 (2)の電解コンデンサ用電解液であり、電解液が、裕 媒を50重量%以上含有し、かつ該溶媒中の拂点190 で以上、250℃未満、融点-60~40℃、及び誘電 率(ε、25°C) 25以上を有する溶媒の重量比率が、 沸点250℃以上、盥点-60~40℃、及び誘電率 (ε、25℃) 25以上を有する溶媒の重量比率を上回 る、本発明(2)の電解コンデンサ用電解液である。 【0010】また、本発明は、本発明(2)の電解コン デンサ用電解液を用いた電解コンデンサである。 [0011]

【発明の実施の形態】以下、本発明の電解コンデンサ用 電解液及び電解コンデンサについて詳細に説明する。 【0012】本発明の第一の態様は、テトラフルオロア ルミン酸イオンを含有する電解コンデンサ用電解液であ る。電解コンデンサ用電解液中にアニオン成分としてテ トラフルオロアルミン酸イオンを含有する場合に、電気 伝導率が高く、熱安定性に優れ、かつ耐電圧性の高い電 30 解液を得るととができるととを見出したものである。

【〇〇13】ここで、テトラフルオロアルミン酸イオン は、アルミニウム原子に凹個のファ索原子が結合してで きる一価のアニオンであり、化学式:A1F↓で表さ れ、テトラフルオロアルミネートともいう。

[0014] 本発明の電解液は、アニオン成分の全部又 はその一部にテトラフルオロアルミン酸イオンを使用し たものであり、アニオン成分のうちテトラフルオロアル ミン酸イオンが5~100モル%であることが好まし く、より好ましくは30~100モル%、特に好ましく は、50~100モル%、最も好ましくは100モル% である。

【0015】本発明の電解液は、テトラフルオロアルミ ン酸イオンを、塩の形態で電解液中に含有することがで きる。テトラフルオロアルミン酸塩は、好適には第四級 オニウム塩、アミン塩、アンモニウム塩及びアルカリ金 属塩からなる群より選択される1種以上である。

【0016】第四級オニウム塩の好適な例としては、第 四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イ ミダゾリウム塩及び第四級アミジニウム塩が挙げられ

*(1):

Y≧-7. 5X+150 かつ X≥4、Y>0 (1)

※液であり、更に式(II):

(n)

【0017】第四級アンモニウム塩の第四級アンモニウ ムイオンの好適な例としては、以下が挙げられる。

(i)テトラアルキルアンモニウム

アンモニウム、ジェチルジメチルアンモニウム、トリェ チルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、 トリメチルーnっプロピルアンモニウム、トリメチルイ ソプロピルアンモニウム、トリメチルーカーブチルアン モニウム、トリメチルイソプチルアンモニウム、トリメ チルー t ープチルアンモニウム、トリメチル=n-ヘキ シルアンモニウム、ジメチルジーカープロピルアンモニ ウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチル ーn-ブロビルイソプロビルアンモニウム、メチルトリ 20 - n - プロビルアンモニウム、メチルトリイソプロビル アンモニウム、メチルジー n - プロピルイソプロピルア ンモニウム、メチルーカープロピルジイソプロピルアン モニウム、トリエチルーn-プロピルアンモニウム、ト リエチルイソプロピルアンモニウム、トリエチルーn-**ブチルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウ** ム、トリエチル~1-プチルアンモニウム、ジメチルジ ーn-ブチルアンモニウム、ジメチルジイソプチルアン モニウム、ジメチルジーt-ブチルアンモニウム、ジメ チルーn ~ブチルエチルアンモニウム、ジメチルイソブ チルエチルアンモニウム、ジメチル-t-ブチルエチル アンモニウム、ジメチルーn-ブチルイソブチルアンモ ニウム、ジメチルーn-ブチルーt-ブチルアンモニウ ム、ジメチルイソブチルーt-ブチルアンモニウム、ジ エチルジーn-プロピルアンモニウム、ジェチルジイソ プロビルアンモニウム、ジエチルーn-プロビルイソブ ロピルアンモニウム、エチルトリーロープロピルアンモ ニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチル ジーnープロピルイソプロピルアンモニウム、エチルー n - プロビルシイソプロビルアンモニウム、ジェチルメ チル-n-プロピルアンモニウム、エチルジメチル-n ープロピルアンモニウム、エチルメチルジーn-プロピ ルアンモニウム、ジエテルメチルイソブロビルアンモニ ウム、エチルジメチルイソプロビルアンモニウム、エチ ルメチルジイソプロビルアンモニウム、エチルメチルー n – プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラーn – プロビルアンモニウム、テトライソプロビルアンモニウ A、n - プロビルトリイソプロビルアンモニウム、ジー n = プロビルジイソプロビルアンモニウム、トリーn = ブロビルイソプロビルアンモニウム、トリメチルブチル 50 アンモニウム、トリメチルベンチルアンモニウム、トリ

(6)

特開2003-142346

10

メチルヘキシルアンモニウム、トリメチルヘプチルアン モニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチ ルノニルアンモニウム等が挙げられる。これらはいずれ も炭素数の和が4~12であるが、本発明の電解液に は、炭素数の和が13以上のものも使用することがで き、例えばトリメチルデシルアンモニウム、トリメチル ウンデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニ ウム等が挙げられる。

【0018】(ji) 芳香族置換アンモニウム 例えば、トリメチルフェニルアンモニウム等の炭素数の 10 和が1~12のもの、及び、テトラフェニルアンモニウ ム等の炭素数の和が13以上のものが挙げられる。

【0019】 (jij) 脂肪族環状アンモニウム 例えば、N. N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル -N-メチルピロリジニウム、N, N-ジェチルビロリ ジニウム、N、N-テトラメチレンピロリジニウム等の ピロリジニウム; N. N-ジメチルピペリジニウム、N ーエチルーNーメチルピペリジニウム、N, Nージエチ ルビペリジニウム、N, Nっテトラメチレンピペリジニ リジニウム; N, Nージメチルモルホリニウム、Nーエ チルーNーメチルモルホリニウム、N. N-ジェチルモ ルホリニウム等のモルホリニウムが挙げられる。とれら はいずれも炭素数の和が4~12であるが、本発明の電 解液には、炭素数の和が13以上のものも使用すること ができる。

【0020】(iv)含窒素ヘテロ環芳香族化合物のイ オン

例えば、N-メチルビリジニウム、N-エチルビリジニ ウム、N-n-プロピルビリジニウム、N-イソプロピ 30 ルピリジニウム、N-n-プチルピリジニウム等のピリ ジニウムを挙げることができる。これらはいずれも炭素 数の和が4~12であるが、本発明の電解液には、炭素 数の和が13以上のものも使用することができる。

【0021】第四級ホスホニウム塩の第四級ホスホニウ

ムイオンの好適な例としては、テトラメチルホスホニウ ム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホス ホニウム等を挙げることができる。これらはいずれも炭 素数の和が4~12であるが、本発明の電解液には、炭 素数の和が13以上のものも使用することができる。 【0022】第四級イミダゾリウム塩の第四級イミダゾ リウムイオンの好適な例としては、1,3-ジメチルイ ミダゾリウム、1,2、3ートリメチルイミダゾリウ ム、1-エチルー3-メチルイミダゾリウム、1-エチ ルー2. 3ージメチルイミダソリウム、1,3ージエチ ルイミダブリウム、1、2 - ジエチルー3 - メチルイミ ダゾリウム、1、3〜ジエチルー2〜メチルイミダゾリ ウム、1、2-ジメチルー3-n-プロビルイミダゾリ ウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1

ゾリウム、1、2、3、4ーテトラメチルイミダゾリウ ム、1、2、3、4、5ーペンタメチルイミダゾリウ ム、2-エチルー1、3-ジメチルイミダゾリウム、 1.3-ジメチルー2-n-プロビルイミダゾリウム、 1.3-ジメチルー2-n-ベンチルイミダゾリウム、 1,3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウム、 1.3,4~トリメチルイミダゾリウム、2-エチルー 1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメ チルベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチル イミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリ ウム、1-フェニルー2、3-ジメチルイミダゾリウ ム、1-ペンジルー2、3-ジメテルイミダゾリウム、 2-フェニルー1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ベンジル-1,3-ジメチルイミダゾリウム等を挙げる ととができる。とれらは、いずれも炭素数の和が4~1 2の第四級イミダゾリウムである。

【0023】なお、本発明の電解液には、炭素数の和が 13以上の第四級イミダゾリウムも使用することがで き、好道な例としては、1、3-ジメチル-2-n-ウ ウム、N、Nーベンタメチレンビベリジニウム等のビベ 20 ンデシルイミダゾリウム、1、3ージメチルー2-n-ヘプタデシルイミダゾリウム等を挙げることができる。 また、本発明の電解液には、ヒドロキシル基、エーテル 基を含有する第四級イミダゾリウムも使用することがで き、好適な例としては、2-(2'-ヒドロキシ)エチ ルー1、3ージメチルイミダゾリウム、1ー(2′ーヒ ドロキシ) エチルー2、3-ジメチルイミダゾリウム、 2-エトキシメチルー1、3-ジメチルイミダゾリウ ム、1-エトキシメチル-2、3-ジメチルイミダゾリ ウム等を挙げるととができる。

【0024】第四級アミジニウムの好適な例としては、 1, 3ージメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3ートリ メチルイミダゾリニウム、1-エチルー3-メチルイミ ダゾリニウム、1-エチル-2、3-ジメチルイミダゾ リニウム、1、3-ジエチルイミダゾリニウム、1、2 ~ジエチルー3ーメチルイミダゾリニウム、1,3ージ エチルー2-メチルイミダゾリニウム、1,2-ジメチ ルー3-n-プロピルイミダゾリニウム、1-n-プチ ルー3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-n ープロピルー2, 4ージメチルイミダゾリニウム、1. 40 2.3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、2-エチ ルー1.3-シメチルイミダゾリニウム、1.3-ジメ チルー2-n-プロビルイミダゾリニウム、1、3-ジ メチルー2-n-ペンチルイミダゾリニウム、1.3-ジメチルー2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1. 3. 4ートリメチルイミダゾリニウム、2ーエチルー 1. 3. 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニ ルー3-メチルイミダソリニウム、1-ベンジルー3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニルー2, 3-ジメ テルイミダゾリニウム、1ーベンジルー2, 3ージメチ ーメチルー3-n-プロピルー2, 4-ジメチルイミダ 50 ルイミダブリニウム、2-フェニル~1, 3~ジメチル

(7)

特開2003-142346

イミダゾリニウム、2 -ベンジル-1, 3-ジメチルイ ミダゾリニウム等のイミダゾリニウム:1、3-ジメチ ルテトラヒドロピリミジニウム、1,3-ジエチルテト ラヒドロビリミジニウム、1-エチル-3-メチルテト ラヒドロビリミジニウム、1,2,3-トリメチルテト ラヒドロビリミジニウム、1、2、3-トリエチルテト ラヒドロビリミジニウム、1-エチルー2、3-ジッチ ルテトラヒドロビリミジニウム、2-エチル-1,3~ ジメチルテトラヒドロビリミジニウム、1,2-ジエチ $\mathcal{N}=3-$ メチルテトラヒドロピリミジニウム、1 , 3- 10 ルイミダゾリウム、1-エチルー2 , 3-ジメチルイミ ジエチルー2-メチルテトラヒドロピリミジニウム、5 ーメチル・1, 5ージアザビシクロ〔4.3.0〕ノネ ニウムー5、8-メチルー1、8-ジアザビシクロ4. 0) ウンデセニウム-7等のチトラヒドロビリミジニウ ムを挙げることができる。これらは、いずれも炭素数の 和が4~12の第四級アミジニウムである。

11

【0025】なお、本発明の電解液には、炭素数の和が 13以上の第四級アミジニウムも使用することができ、 好適な例としては、I.3ージメチルー2-nーウンデ シルイミダゾリニウム、1、3ージメチルー2ーnーヘ 20 ブタデシルイミダゾリニウム等を挙げることができる。 また、本発明の電解液には、ヒドロキシル基、エーテル 基を含有する第四級アミジニウムも使用することがで き、好適な例としては、2~(2′ーヒドロキシ) エチ ルー1, 3 - ジメチルイミダゾリニウム、1 - (2' -ヒドロキシ) エチルー2、3ージメチルイミダゾリニウ ム、2-エトキシメチル-1、3-ジメチルイミダゾリ ニウム、1-エトキシメチル-2.3-ジメチルイミダ ゾリニウム等を挙げることができる。

にもアミン塩、アンモニウム塩 (NH **A] F * *)、ア ルカリ金属塩としてテトラフルオロアルミン酸イオンを 含有することができる。

【0027】アミン塩のアミンの好適な例としては、ト リメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチ ルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルイ ミダゾール、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノ ネン-5、1、8-ジアザビシクロ〔5、4、0〕ウン デン-7等の第三級アミンが挙げられる。また、上記の 第三級アミン以外にも、第一級アミン、第二級アミンを 40 使用することができ、例えば、ジエチルアミン、ジイソ プロピルアミン、イソブチルアミン、ジー2-エチルへ キシルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、 ヘキサメチレンイミン、エチルアミン、n-プロビルア ミン、イソプロピルアミン、モープチルアミン、sec ープチルアミン、2 ーエチルヘキシルアミン、3 - メト キシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン等を 挙げることができる。アルカリ金属の好適な例として は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セ シウム等を挙げることができる。

12

【0028】とれらのカチオン成分の中でも、高い電気 伝導率の電解液を得るという観点から、炭素数の和が4 ~12である第四級オニウムが好ましく、なかでもテト **ラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウ** ム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルトリメチル アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、N, N-ジ メチルビロリジニウム、N-エチル-N-メチルビロリ ジニウム、1、3-ジメチルイミダゾリウム、1、2、 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチ ダゾリウム、1,2,3,4ーテトラメチルイミダゾリ ウム、1.3-ジエチルイミダゾリウム、2-エチルー 1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルー 2-n-プロピルイミダゾリウム、1,3~ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウム、1,3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウム、1,3,4-トリメ チルイミダゾリウム、2~エチルー1,3,4ートリメ チルイミダゾリウム、1、3-ジメチルベンゾイミダゾ リウム、I-フェニルー3-メチルイミダゾリウム、1 ーベンジルー3ーメチルイミダゾリウム、1ーフェニル -2.3 -ジメチルイミダゾリウム、1 - ベンジルー 2. 3-ジメチルイミダゾリウム、2-フェニルー1. 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ベンジルー1、3-ジメチルイミダゾリウム、1、3 -ジメチルイミダゾリ ニウム、1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、1 - エチルー3ーメチルイミダゾリニウム、1-エチルー 2. 3 - ジメチルイミダゾリニウム、1,2.3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3 – ジエチルイミ ダゾリニウム、2-エチルー1.3-ジメチルイミダゾ 【0026】本発明の電解液は、第四級オニウム塩以外 30 リニウム、1、3ージメチルー2-n-プロビルイミダ ゾリニウム、1、3-ジメチル-2-n-ベンチルイミ ダゾリニウム、1、3-ジメチル-2-n-ヘプチルイ ミダゾリニウム、1、3、4ートリメチルイミダゾリニ ウム、2-エチル-1、3,4-トリメチルイミダゾリ ニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、 1ーベンジルー3ーメチルイミダゾリニウム、1ーフェ ニルー2、3ージメチルイミダゾリニウム、1ーベンジ ルー2、3ージメチルイミダゾリニウム、2ーフェニル - 1、3 - ジメチルイミダゾリニウム及び2 - ベンジル - 1, 3-ジメチルイミダゾリニウムからなる群より選 択されるⅠ種以上の化合物であるととが好ましく、更に 好ましくは、1ーエチルー2、3=ジメチルイミダゾリ ニウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウ ムであることが好ましい。

[0029]なお、本発明の電解液は、テトラフルオロ アルミン酸イオン以外のアニオン成分を含むととがで き、これらの具体的な例としては、例えば含フッ案無機 イオンテトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリ ン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルォ 50 ロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロニオブ酸イオ

特期2003-142346

ン、ヘキサフルオロタンタル酸イオン等の含ファ素無機 イオン:フタル酸イオン、マレイン酸イオン、サリチル 酸イオン、安息香酸イオン、アジビン酸イオン等のカル ボン酸イオン;ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンス ルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、 トリフルオロメタンスルホン酸イオン、パーフルオロブ タンスルホン酸等のスルホン酸イオン;ホウ酸イオン、 リン酸イオン等の無機オキソ酸イオン;ヒス(トリフル オロメタンスルホニル) イミドイオン、ビス (ペンタブ ルオロエタンスルホニル) イミドイオン、トリス(トリ 10 フルオロメタンスルホニル) メチドイオン、パーフルオ ロアルキルボレートイオン、パーフルオロアルキルホス フェートイオン等を挙げることができる。塩としては、 フタル酸水素塩、マレイン酸水素塩等を併用することが できる。例えば、テトラフルオロアルミン酸塩とフタル 酸水素塩、マレイン酸水素塩等を併用する場合、テトラ フルオロアルミン酸塩が主体となることが好ましく、塩 の給重量に対して、チトラフルオロアルミン酸塩が50 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは60 重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であり、比 20 率は高い程、好ましい。

13

【0030】本発明のテトラフルオロアルミン酸塩を電 解コンデンサに用いる場合には、高純度である必要があ るため、塩は必要により再結晶や溶媒抽出等により所望 の純度にまで精製して使用される。

【0031】本発明の電解液においてテトラフルオロア ルミン酸塩の濃度は、好ましくは5~40重量%であ り、更に好ましくは10~35連量%である。これは濃 度が低すぎる場合に電気伝導率が低いこと、また濃度が 高すぎる場合には電解液の粘性の増加、低温での塩が析 出等が起こりやすくなる等の理由による。一般に、低濃 度になるほど電解コンデンサ用電解液の耐電圧は増加す る傾向にあるので、所望のコンデンサの定格電圧によっ て最適な濃度を決定することができる。ただし、本発明 の電解液は、塩を50%以上含有する濃厚溶液であって もよく、常温溶融塩であってもよい。

【0032】本発明の電解液は、さらに優れた電気伝導 率、熱安定性、耐電圧性を有する電解液を得る観点か ら、溶媒を50重量%以上含有することが好ましい。該 溶媒は、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エ 40 る非水系溶媒を好ましく用いることもできる。 ステル、ニトリル、アミド、スルホン、アルコール及び 水からなる群より選択される1種以上が挙げられるが、 電解液に使用した場合に、経時的に安定した特性を示す 傾向がある、炭酸エステル、カルポン酸エステル、リン 酸エステル、エトリル、アミド、スルホン及びアルコー ルから選択することが好ましい。浴媒として、水を用い る場合は、他の溶媒と組合せて、溶媒の一部として用い るととが好ましい。

【0033】そのような溶媒の具体的な例としては、以 下が挙げられる。鎖状炭酸エステル(例えば、炭酸ジメ 50

チル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニ ル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル)、環状 炭酸エステル(例えば、炭酸エテレン、炭酸プロピレ ン、2、3~ジメチル炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭 酸ピニレン、2 - ピニル炭酸エチレン等の環状炭酸エス テル) 等の炭酸エステル; 脂肪族カルボン酸エステル (例えば、ギ酸メチル、酢酸メチル、ブロビオン酸メチ ル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸プチル、酢酸アミ ル等)、芳香族カルボン酸エステル(例えば、安息香酸 メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル 等)、ラクトン(例えば、アープチロラクトン、アーバ レロラクトン、δ-バレロラクトン等)等のカルボン酸 エステル:リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、 リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エ ステル: アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシ プロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリ ル、2-メチルグルタロニトリル等のニトリル; N-メ チルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N. N-ジメチルアセトアミ ド、N-メチルビロリジノン等のアミド; ジメチルスル ホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スル ホラン、3-メチルスルホラン、2、4-ジメチルスル ホラン等のスルホン;エチレングリコール、プロピレン グリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、 エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコー ル:エチレングリコールジメチルエーテル、エチレング リコールジエチルエーテル、1.4-ジオギサン、1. 3 – ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 – メチルテ トラヒドロフラン、2、6 -ジメチルテトラヒドロフラ 30 ン、テトラヒドロピラン等のエーテル;ジメチルスルホ キシド、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキ シド等のスルホキシド;1,3-ジメチル-2-イミダ ゾリジノン、1.3-ジメチルー3.4,5.6-テト **ラヒドロー2(1H)-ピリミジノン、3-メチル-2** ーオキサゾリジノン等を挙げることができる。 【0034】なお、導電性により優れる電解液を得る点

からは、該溶媒が25以上の比誘電率 (ε、25°C) を 有する非水系溶媒を好ましく用いることができ、また、 安全性の観点から、該溶媒が70℃以上の引火点を狩す

【0035】熱安定性により優れる電解液を得る点から は、溶媒が、沸点250℃以上、融点-60~40℃、 及び誘電率(ε、25℃)25以上である溶媒を、溶媒 の総重量に対して、25重量%以上含むことが好まし く、より好ましくは40重量%以上、特に好ましくは5 0 重量%以上含む。このような溶媒の例としては、スル ホンを挙げることができ、特にスルホラン、3-メチル スルポランが好ましい。このような溶媒を電解液に組合 せて用いることにより、環境温度110~150℃での 動作を1000時間以上保証する、低インピーダンスで

(9)

特闘2003-142346

16

高耐電圧な電解コンデンサが得られる。

【0036】また、より低インピーダンスの電解コンデ ンサを得る点からは、溶媒が、沸点190以上、250 ℃未満、設点-60~40℃、及び誘電率(ε、25 ~C) 25以上である溶媒を、溶媒の総重量に対して、2 5重量%以上含むことが好ましく、より好ましくは40 重量%以上、特に好ましくは50重量%以上含む。との ような溶媒の例としては、炭酸エステル、カルボン酸エ ステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド及びアルコ チレングリコールが好ましい。このような溶媒を電解液 に組合せて用いるととにより、極めて低インビーダンス で高電圧な電解コンデンサが得られる。

15

【0037】特に好ましい電解液として、熱安定性の点 から、溶媒がスルホランであり、テトラフルオロアルミ ン酸1-エチル-2、3-ジメチルイミダゾリニウム又 はテトラフルオロアルミン酸1,2,3,4-テトラメ チルイミダゾリニウムを、電解液の総重量に対して、5 ~40 重量%で添加した電解コンデンサ用電解液が挙げ られ、低インピーダンスの電解コンデンサを得ることが 20 できる点から、溶媒がケーブチロラクトンであり、テト ラフルオロアルミン酸1-エチル-2、3-ジメチルイ ミダゾリニウム又はテトラフルオロアルミン酸1,2. 3. 4ーテトラメチルイミダゾリニウムを、電解液の総 重量に対して、5~40重量%で添加した電解コンデン サ用電解液が挙げられる。ただし、スルホランとャーブ チロラクトンを併用した溶媒も好ましい。

【0038】本発明の電解液には、塩及び溶媒の他にも 種々の添加剤を用いてもよい。電解液に添加物を加える 目的は多岐に渡り、電気伝導率の向上、熱安定性の向 上、水和や溶解による電極劣化の抑制、ガス発生の抑 制、耐電圧の向上、濡れ性の改善等を挙げることができ る。添加物の含有量は特に制限はないが、0.1~20重量%の範囲であることが好ましく、0.5~10重量 %の範囲であることがより好ましい。

【0039】そのような添加物の例としては、p-ニト ロフェノール、m-ニトロアセトフェノン、p-ニトロ 安息香酸等のニトロ化合物:リン酸ジブチル、リン酸モ ノブチル、リン酸ジオクチル、オクチルホスホン酸モノ ール(エチレングリコール、グリセリン、マンニトー ル、ポリビニルアルコール等) との錯化合物等のホウ素 化合物:シリカ、アルミノシリケート等の金属酸化物微 粒子:ポリエチレングリコールやポリブロビレングリコ ール等のポリアルキレングリコール及びその共重合体、 シリコーンオイル等の界面活性剤等を挙げることができ

[0040]本発明の電解液は、とれに高分子化合物を 添加することにより固体化して、いわゆるゲル化電解液 として使用してもよい。このようなゲル化電解液に使用

される高分子の例としては、ポリエチレンオキシド、ポ リアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポ リフゥ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等を挙 げるととができる。

[0041] 本発明の電解液において、電解液の溶媒に 非水系溶媒を用いた場合、水分含量を制御するととによ って、このような電解液を用いたコンデンサのライフ特 性がより安定する。一般に、非水系溶媒を用いた電解コ ンデンサの電解液中に多度の水分が含まれると、長期間 ールを挙げることができ、特にィーブチロラクトン、エ 10 使用している間に、陽極や陰極のアルミニウムが水和劣 化を受け、同時にガスが発生することが知られている。 一方、水分がまったくないと、陽極酸化皮膜を修復する 際の化成性が劣る傾向があるととも知られている。

[0042]しかし、従来の電解液及びコンデンサにお いては、これまで定格電圧35V以下の低い電圧領域で 使用されていたことから、3重量%程度の水分が存在し ても、コンデンサのライフ特性への影響が小さかった。 しかし、本発明の電解液を用いたコンデンサは、定格電 圧100Vクラスまでの高い電圧領域で使用可能であ

り、また高砂熱性の要求も満たすものであるため、これ までとは異なり、水分含量の影響が大きい。本発明の電 解液は、非水系溶媒を使用した場合、電解液中の水分濃 度が、1重量%以下であることが好ましく、上記の化成 性をも考慮すれば、好ましくは0.01~1重量%であ り、特に好ましくは0.01~0.1重単%である。

【0043】本発明は、本発明による電解液を使用した .電解コンデンサも提供する。電解コンデンサの例として は、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデ ンサ、ニオブ電解コンデンサを挙げることができる。電 30 解コンデンサの構造や材質は、本発明による電解液を使 用するものである限り、特に制限されない。従って、従 来から使用されている電解コンデンサや新たに提案され ている電解コンデンサに本発明の電解液を使用する場合 は、全て本発明の範囲内に含まれる。

【0044】本発明のアルミニウム電解コンデンサ化 は、例えば陽極箔と陰極箔とをセパレータ紙を介して巻 回して形成した素子を用いる。陽極箔には、純度99. 9%のアルミニウム箱を酸性溶液中で化学的あるいは電 気化学的なエッチングにより拡面処理した後、アジビン オクチル、リン酸等のリン化合物;ホウ酸と多価アルコ 40 酸アンモニウムやホウ酸、リン酸等の水溶液中で化成処 理を行い、その表面に酸化アルミニウム皮膜層を形成し たものを用いてもよい。陰極道には、純度98、8%の アルミニウム箔をエッチングして拡面処理した箔を用い てもよい。更に、陰極箔にはエッチングしたアルミニウ ム箔の表面に窒化チタンの薄膜を形成したもの(例えば 特問平9-186054号公報に記載)を用いてもよ い。とのように構成したコンデンサ素子のセパレータに 本発明による電解液を含浸する。この電解液をセパレー タに含浸した素子を有底筒状のアルミニウムよりなる外 50 装ケースに収納し、外装ケースの開口端部にブチルゴム

(10)

特明2003-142346

17

製の封口体を挿入し、更に外続ケースの始部を絞り加工 して電解コンデンサの封口を行うことによりアルミニウ ム電解コンデンサを得ることができる。封口体の表面を テフロン(登録商標)等の樹脂でコーティングしたり、 ペークライト等の板を貼り付けると溶旗蒸気の透過性が 低減するので更に好ましい。

【0045】セパレータには、通常マニラ紙やクラフト 紙等の紙が用いられるが、ガラス繊維、ポリブロビレ ン、ポリエチレン等の不総布を用いることもできる。封 「」体に用いるブチルゴムには、イソプチレンとイソプレ 10 ンとの共重合体からなる生ゴムに補強剤(カーボンブラ ック等)、増量剤(クレイ、タルク、炭酸カルシウム 等)、加工助剤(ステアリン酸、酸化亜鉛等)、加硫剤 等を添加して混練した後、圧延、成型したゴム弾性体を 用いることができる。加硫剤には、アルキルフェノール ホルマリン樹脂;過酸化物(ジクミルペルオキシド、 1. 1-ジー(1-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2、5-ジメチル-2、5 ージー(t-ブチルベルオキシ)へキサン等): キノイ×

の関係を満たすことを特徴とする電解コンデンサ用電解 液である。電気伝導率Xと耐電圧Yとの関係が、式

(I)の関係を満足するように電解液の構成成分である 塩及び溶媒の種類や濃度を選択した場合に、低インピー ダンスで耐電圧性に優れた電解コンデンサを得ることが

【0048】式(I)中の電気伝導率Xとは、25℃に おける電解液の電気伝導率X(mS·cm⁻¹)であり、 電気伝導率計を用いて測定することができる。本発明に おいて、電気伝導率Xは、4mS・cm -1以上が好まし く、8 mS・cm **以上がより好ましい。電気伝導率が高 い電解液を用いることにより、よりインピーダンスや等 価直列抵抗が低い電解コンデンサが得られるからであ る。また、上限としては、高いほど望ましいが、通常は 約30mS・cm ^3 である。

【0049】式(1)中の耐電圧Yとは、電解コンデン サの耐電圧であり、電解コンデンサに定電流を印加した ときの電圧-時間の上昇カーブで、初めにスパイクある いはシンチレーションが観測された電圧値と定義され ある。測定方法:アルミニウム電解コンデンサ素子とし て巻回型構造のコンデンサ素子(ケースサイズ 1 O φ× 20 L、 定格電圧 200V用、 静電容量 20 μ F) を使用 する(図1)。該巻回型素子に常解液を含浸した後、ア ルミニウム外装ケースに収納して過酸化物で加硫したブ チルゴムで封口した構造のアルミニウム電解コンデンサ を作製する(図2)。 とのコンデンサに 10 mAの定電流 を125℃にて印加して電圧-時間曲線を測定すること により耐電圧Yを砂定する。

【0050】本発明において、耐電圧Yは0V超であ

*ド(pーキノンジオキシム、p,p'ージベンゾイルキ ノンジオキシム等);イオウ等を用いるととができる。 【0046】また本発明のアルミニウム電解コンデンサ は、ハーメチックシール構造や樹脂ケースに密閉した構 造(例えば特開平8-148384号公報に記載)のも のであってもよい。ゴム封止構造のアルミニウム電解コ ンデンサの場合、ある程度ゴムを通して気体が透過する ため、高温環境下においてはコンデンサ内部から大気中 へ溶媒が掃発し、また高温高湿環境下においては大気中 からコンデンサ内部へ水分が混入する。これらの過酷な 環境のもとでコンデンサは静電容量の減少等の好ましく ない特性変化を起とす。一方、ハーメチックシール構造 や樹脂ケースに密閉した構造のコンデンサにおいては、

18

【0047】本発明の第二の態様は、塩と溶媒を含む電 解コンデンサ用電解液であって、25°Cにおける電気伝 夢率X(mS・cm⁻¹)とコンデンサの耐電圧Y(V)が、 式(1):

気体の透過室が極めて小さいため上述の過酷な環境下に

Y≧-7. 5X+1·50 かつ X≥4、Y>0 (I)

おいても安定した特性を示す。

り、50V以上が好まじく、中でも100V以上が更に好 ましい。耐電圧が高いほどより定格電圧が高い電解コン デンサの作製が可能であり、また電解コンデンサの誤使 用で高い電圧が印加された場合の安全性が向上するため である。また、上限としては、高いほど望ましいが、通 常は約300vである。

【0051】本発明のמ解液に含まれる塩と溶媒の組合 せは、上記の式(1)を満たす限り、限定されない。例 えば、塩がテトラフルオロアルミン酸塩(例えば、テト 30 ラフルオロアルミン酸の第四級オニウム塩、アミン塩、 アンモニウム塩及びアルカリ金属塩等)、又はこれらの テトラフルオロアルミン酸塩とフタル酸水紫塩、マレイ ン酸水素塩等との組合せであり、溶媒が、炭酸エステ ル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、 アミド、スルホン、アルコール及び水からなる群より選 択される1種以上の場合が挙げられる。

【0052】上記のテトラフルオロアルミン酸塩は、第 一の態様で述べられたとおり、アニオン成分がテトラフ ルオロアルミン酸イオンである塩である。具体的には、 る。本発明における耐電圧Yの測定法は以下のとおりで 40 テトラフルオロアルミン酸の第四級オニウム塩、アミン 塩、アンモニウム塩及びアルカリ金属塩等が挙げられ、 これらの塩のカチオン成分の具体的な例及び好適な例 は、第一の態様について述べられたものが挙げられる。 テトラフルオロアルミン酸塩を使用する場合、アニオン 成分としてテトラフルオロアルミン酸イオン以外を含有 していてもよく、その具体的な例は、第一の態様につい て述べられたものが挙げられる。アニオン成分のうちテ トラフルオロアルミン酸イオンが5~100モル%であ ることが好ましく、より好ましくは30~100モル% 50 であり、特に好ましくは50~100モル%であり、最

特開2003~142346

20

も好ましくは100モル%である。塩として、テトラフ ルオロアルミン酸塩とフタル酸水素塩、マレイン酸水素 塩等を併用する場合、テトラフルオロアルミン酸塩が主 体となることが好ましく、塩の総宜量に対して、テトラ フルオロアルミン酸塩が50重量%以上であることが好 ましく、より好ましくは60定量%以上、更に好ましく は70重量%以上であり、比率は高い程、好ましい。

19

【〇〇53】本発明の電解液に用いる塩の好ましい濃度 は、好ましくは5~40萬量%であり、より好ましくは 電解液の耐電圧は増加する傾向にあるので、所望のコン デンサの定格電圧によって最適な濃度を決定すればよ い。また、電解コンデンサに用いる場合には、塩は高純 度である必要があるため、塩は必要により再結晶や溶媒 抽出等により所望の純度にまで精製して使用される。

【0054】溶媒としては、上述のとおり、炭酸エステ ル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、 アミド、スルホン、アルコール及び水から選ばれる1 秞 以上が挙げられ、具体的な例及び好適な例は、第一の態 様で例示したものが挙げられる。電解液中、溶媒は、5 0重量%以上であることが好ましく、また安全性の点か ら、70℃以上の引火点を有する非水系溶媒を溶媒に含 むととが好ましい。

【0055】本発明の第二の態様の電解液は、電解コン デンサの特性の点から、より好ましい態様として、溶媒 の主成分が高沸点溶媒群である場合と、溶媒の主成分が 低沸点溶媒群である場合の2つに分類される。

【0056】ととで、溶媒の主成分が高沸点溶媒群であ る場合とは、便宜的に、電解液に含まれる各溶媒を、高 沸点溶媒群(沸点250℃以上、融点-60~40℃、 及び誘電率(ε、25℃)25以上、低沸点溶媒群(沸 点190℃以上、250℃未満、融点-60~40℃、 及び誘電率 (ε. 25°C) 25以上、及びこれらのいず れにも属さない溶媒群に分類した場合、高沸点溶媒群に 属する溶媒の重量比率が、低沸点溶媒群に属する溶媒の 重毘比率と同じかそれを上回ることをいう。 これには、 混合溶媒の場合において、すべての溶媒が、高沸点溶媒 群に属し、低沸点溶媒群に属する溶媒が含まれていない 場合、単一溶媒の場合において、その溶媒が高沸点溶媒 群に属することを含む。また、溶媒の主成分が低沸点溶※40

Y≧-7. 5X+220

の関係を満たすととが更に好ましい。

【0059】このような電解液に用いる溶媒の主成分の 例としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン 酸エステル、ニトリル、アミド及びアルコールからなる 群より選択される1種以上を挙げることができ、特にァ ープチロラクトン、エチレングリコールが好ましい。と のような電解液を用いるととにより、極めて低インビー ダンスで高耐電圧な電解コンデンサが得られる。

*媒群であるとは、低沸点溶媒群に属する溶媒の重量比率 が、高沸点溶媒に属する溶媒の重量比率を上回ることを いう。これには、混合溶媒の場合において、すべての溶 媒が、低沸点溶媒群に属し、高沸点溶媒群に属する溶媒 が含まれていない場合、単一溶媒の場合において、その 裕媒が低沸点溶媒群に属するととを含む。本発明の電解 液においては、溶媒は、主に高沸点溶媒群又は低沸点溶 **姒群のいずれかに属し、いずれにも属さないそれ以外の** 裕媒は、マイナー成分として存在し、通常、40重量% 以下である。

【0057】(1)溶媒の主成分が高沸点溶媒群である

式(1)を満たず電解液において、電解液が溶媒を50 重量%以上含有し、かつ溶媒の主成分が高沸点溶媒群 (沸点250℃以上、融点-60~40℃、及び誘電率 (ε、25°C) 25以上) に属する場合、この電解液を 用いて、特に熱安定性に優れた電解コンデンサを得ると とができる。熱安定性の点からは、高沸点溶媒群に属す る溶媒が、溶媒の総束量に対して、60重量%以上であ ることが好ましく、より好ましくは70重量%以上、特 に好ましくは100重量%である。とのような電解液に 用いる溶媒の例としては、スルホンを挙げることがで き、特にスルホラン、3~メチルスルホランが好まし く、このような電解液を用いることにより、低インビー ダンスで高耐電圧かつ環境温度110~150℃での動 作を1000時間以上保証する電解コンデンサが得られ

【0058】(2)溶媒の主成分が比較的低沸点の場合 式(1)を満たす電解液において、電解液が溶媒を50 重量%以上含有し、かつ溶媒の主成分が低沸点溶媒群 (沸点190以上、250℃未満、融点-60~40 ℃、及び誘電率(ε、25℃)25以上)に属する場 合、Cの電解液を用いて、特に低インビーダンスの電解 コンデンサを得ることができる。低インピーダンスの電 解コンデンサを得る点からは、低沸点溶媒群に属する溶 媒が、溶媒の総重量に対して、60重量%以上であるこ とが好ましく、より好ましくは70重母%以上、特に好 ましくは100重量%である。との電解液は、式(II

 (ΠI)

ンデンサの種々の特性(インビーダンス、耐電圧、熱安 定性、寿命、信頼性等)の点から、特に好ましい塩と溶 媒の組合せは、塩がテトラフルオロアルミン酸1-エチ ルー2,3-ジメチルイミダゾリニウム又はテトラフル オロアルミン酸1,2.3,4-テトラメチルイミダゾ リニウムであり、溶媒がスルホランの場合と、塩がテト ラフルオロアルミン酸1-エチル-2、3-ジメチルイ ミダゾリニウム又はテトラフルオロアルミン酸1.2. 【〇〇60】本乳明の第二の態様の電解液において、コ 50 3, 4 テトラメチルイミダゾリニウムであり、溶媒が

(12)

特開2003-142346

22

ィーブテロラクトンの場合が挙げられる。ただし、スルホランとィーブチロラクトンを併用した溶媒も好ましい。

【0061】本発明の電解液には、塩及び溶媒の他にも種々の添加剤を用いてもよい。添加剤の具体的な例及び好適な例、添加量は、第一の態様について述べられたものが挙げられる。なお、第二の態様において、電気伝導率及び耐電圧の測定は、とのような添加剤を含まない、塩及び溶媒を含む原液について測定した値である。原液が式(I)、(II)又は(III)の関係を満足するものであれば、必要によりこれに更に添加剤を加えても、いずれも本発明の範囲に含まれる。

【0062】本発明の電解液は、電解液の溶媒に非水系溶媒を用いた場合、水分含量を制御することによって、このような電解液を用いたコンデンサのライフ特性がより安定する。水分含量の制御については、第一の態様について述べられたとおりである。

【0083】本発明は、第二の態様の電解液を使用した 電解コンデンサも提供する。電解コンデンサの製造方 法、部品等については、第一の態様について述べられた 20 とおりである。

[0064]

【 実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に 説明する。本発明の範囲は、とれらの実施例により限定 されるものではなく、実施例中の材料、使用量、制合、 操作等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更する ととができる。

【0065】(1) テトラフルオロアルミン酸トリエチルメチルアンモニウムの合成

PFA製丸底フラスコにフッ化アルミニウム三水和物 6.90g(50.0mmol)を秤量し、容器内を減圧 後、アルゴンガスで置換した。フラスコの口からアルゴンガスを導入しながら、脱水したアセトニトリル100 mlを加え、密栓して30分攪拌した。続いて同様にアルゴンガスを導入しながら、フッ化トリエチルメチルアンモニウム三水和物9.46g(50.0mmol)を分割投入し、更に3時間ほど攪拌した。未反応の固形分を進別後、溶媒を留去して約9gのテトラフルオロアルミン酸 *

*トリエチルメチルアンモニウムの白色観結晶を得た。とれをイソプロパノール 10gにより再結晶精製した。収益は5.50g、仕込みからのトータル収率は50gであった。同定は元素分析とNMRにより行い、TG-DTAにより設点を測定した。

【0066】元素分析:理論值C: 38.36, H: 8.28, N: 6.39, Al: 12.31, F: 34.67

分析値:C: 38.40, H: 7.70, N: 6.32, A1: 12.0, F: 3 3.50

10 ''F-MAR: -190 ppm (六萬線、) = 34 Hz、(CD₃)₂ SO溶媒中CFC1,基準)

² A]—NAR: 49 ppm (五重線、J = 34 Hz. (CD。)₂ SO溶媒 中A]CT。· 3H。O基準)

融点:320℃(分解)

【0067】(2)アルミニウム電解コンデンサの作製と電気伝導率、耐電圧性の評価

〔実施例1、比較例1~2〕実施例1として、上記で得 られたテトラフルオロアルミン酸トリエチルメチルアン モニウムをァーブチロラクトンに溶解することにより2 5重堂%濃度の電解液を調製した。この実施例1の電解 液について調製直後及び125℃での加熱試験を25時 間実施した後の電気伝導率(25℃)を測定した。次 に、図1に示す巻回型素子に電解液を含浸し、該巻回型 素子をアルミニウム外装ケースに収納して過酸化物で加 硫したブチルゴムで封口した構造のアルミニウム電解コ ンデンサを作製した(図2)。これに10mAの定電流を 125℃にて印加したときの電圧-時間の上昇カーブ で、初めにスパイクあるいはシンチレーションが観測さ れた電圧値を耐電圧値とした。使用したアルミニウム電 30 解コンデンサ索子の仕様は、ケースサイズ 1 0 φ×2 0 L、定格電圧200V、静電容量20μFである。また、 比較例としてフタル酸水素トリエチルメチルアンモニウ ム(比較例1)及びフタル酸水素1-エチル-2.3-ジメチルイミダゾリニウム(比較例2)をそれぞれ塩に 使用した以外は実施例1と同様に電解液を調製し、各評 価を実施した。とれらの結果を表1に示す。

[0068]

【表1】

表1					
実験例	塩	激度	電等度	副敏圧	
		Wt%	初期	上加熱後	V
実施例1	EtaMcNf Alf	25	21.00	21.00	165
比較例1	Bt _s MeN ⁺ PH ⁻	25	10.85	19,77	60
比較例2	EDML, bH.	25	11.89	10.84	55

※ EDMI'は1-エテル-2,3-ジメテルイミダブリニウムイオンを PH はフタル酸水素イオンを表す。

【0069】実施例と比較例を比較すると、実施例1の方が電気伝導率が比較例より約2倍も高い上、加熱後もその変化が小さく熱安定性に優れることがわかる。また耐電圧についても比較例の2.5~3倍もの高い値を示している。

[0070] (3) その他の実施例

下記の表2に示す組成で成分を混合して電解液を調製した。表中、各成分の量は重量部で示した。得られた電解液について、電気伝導率、耐電圧性を評価した。まず、25°00とは2700年である。

50 25℃における電気伝導率を測定した。次いで、実施例

(13)

特約2003-142346

24

1と同様の方法で125℃における耐電圧値を測定し

* [0071]

た。 とれらの結果を表2に示す。

[表2]

突験例	為	機皮	市会长部	前常田	
		T TIX	初期	加熱後	V
实施例2	EtyHeF' Alf.	10	11.08	11.08	195
比較例3	EtsMeH' PH	14	8, 17	7.98	75
比較例4	EDMI*PFT タル砂水素イオンを	10	7.13	6.60	80

イミダソリニウムイオンを表す。

【0072】表2の実施例及び比較例を比較すると、実 る。従って本発明の電解液は、低インピーダンスグレー ド向けや高定格電圧向けのいずれの用途のアルミニウム 電解コンデンサにも好ましい。

【0073】[実施例3~15、比較例5~10]更 に、実施例3~14として、表3に示す組成で各成分を 温合して電解液を調製した。表中、各成分の量は重量部 で示した。シリカは平均粒径が約25 mのエチレングリ コールゾルを用いた。更に、実施例3~8で用いたテト ラフルオロアルミン酸1-エチル-2,3-ジメチルイ

ミダゾリニウムに代えて、同じ重量部のフタル酸水素1 施例の方が高い電気伝導率と高い耐電圧性を有してい 10 -エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムを用いて 比較例5~10を調製した。

> [0074] 得られた実施例3~14、比較例5~10 の電解液について、調製直後の電気伝導率(25℃)を 測定した。次いで、それぞれの電解液を用いて、実施例 1 と同様にして、定格電圧200v、静電容型20 u Fの アルミニウム電解コンデンサを作成し、耐電圧値(12 5℃)を測定した。とれらの結果を表3に示す。

[0075] 【表3】

25

(14)

特問2003-142346

26

	实施923	夹筋例4	Strick's	18812/015	STITUTE OF THE	l observe
テトラフルオロアルミン酸 1 - エテル	_	×10014	X1274)	类類例5	AUG 917	FEE G
-2.3-ジメテルイミダソリニウム	25	25	25	25	20	20
し, ロップノアースクックエッム	 					
テトラフルオロアルミン陸1.2.8.4			ŀ	ļ —		
ーテトラメチルイミダゾリニウム	j	L				i
フタル企水券1-エチルー2、3						 -
ージメチルイミダゾリニウム		1	1		1	ĺ
ャープテロラクトン	75					L .
スルホラン	╅┷╩		35.5		72	72
3ーメチルスルホラン	+	25	85, 5	25.5	<u>L</u> .	
エチレングリコール	 			25. p	L.	
				_	8	8
シリカ						6
リン麿						
本 ウ酸						
ローニトロ安全を設	1		_			
ポリエチレングリコール	 					<u> </u>
(平均分子量300)	E !			l ,		
	4					Щ.
MS ce at 25℃	24.10	6.56	14.41	_ 5. 94	20.50	19.3
耐電圧 / V at 125℃	160	160	155	170	170	185
ALES VALOR VALOR	12.07.5	比較例5	比较917	比較例8	比較研9	比较例
テトラフルオロアルミン酸1ーエチル						
-2、8-ジメチルイミダンリニウム						i
ナトラフルオロアルミン政1.2.8.4						
<u>-アトラメチルイミタソリニウム</u>	1 1					
ブタル除水津1=エチル・3 3						
ージメテルイミダソリニウム	25	25	25	25	20	20
ィープチロラクトン	78		- AE E			
スルホラン			\$5. 5		72	72
3ーメチルスルホラン	-	75	35.5	35. 5		
エテレングリコール				35. 5		
シリカ					- 8	8
						- 6
或気伝導耶 / pis cm at ASTC	11.70	8.24	1.34	2,94	9.88	15.9
HRE / V 61 125°C	L 60	55	BD	60	70	BO
	美压例9	先拖例10	哭笼好(1)	突旋例12	美路例13	突流(例)
トラフルオロアルミン酸1-エチル	25	25	25			
2. 3ージメチルイミダゾリニウム		40	25	25	. 1	12.5
トラフルオロアルミン酸1,2,3,4			\neg		$ \dashv$	
<u>・ナトフ</u> スチルイミタソリニウム	i	- 1			25	
7タル東水溝】~エチル~2.3 ̄ ̄ ̄ ̄						
<u>・ジスチルイミダノリニウム</u>		i i	ļ		, l	12.5
ィープテロジクトン	75	75	 _			
スルホラン	- 13	/8 }	75	76	75	75
3ーメテルスルホラン					7	
<u> </u>		1		T		
シリカ			T			
リン放		T				
			$\neg \neg$			_
が対		1				
ーニトロ安息香種			1			
ドリエチレングリコール			-			
		- (1	1 1		
(平均 分子量 300)						
	97 02	84 B.	40 05		<u>1</u>	
(平均分子量200) (無反序型 / mS cm ⁻¹ at 25°C (車圧 / Y at 125°C	23.85	27. Bi 165	23.85 185	23.05	24, D9 168	17.82

【0076】表3から、実施例と、実施例とは塩の種類のみが異なり、その他の組成が同じ比較例(実施例3~8について、それぞれ比較例5~10が対応する)とを*

Y≧-7. 5X+150 かつ X≧4、Y>0

を満たすことがわかる。本発明の電解液は、低インビー お、実施例3で用いた電解液中の水分含量は、カールフダンスグレード向け及び高定格電圧向けのいずれの用途 40 ィッシャー水分計により測定したところ、0.1 重量%のアルミニウム電解コンデンサにも好適である。 であった 120世代をはる監察を受し、100世代をはる

【0077】(4) デバイス特性、外観面からの評価 次に、上記の実施例1、3及び4の電解液を用いて使用 定格電圧100以、静電容量58μFのアルミニウム電解 コンデンサを作製した。さらに、実施例15をして25 重量%テトラフルオロアルミン酸1ーエチルー2、3ー ジメチルイミダゾリニウムのケーブチロラクトン溶液に さらに、水を3重量%添加した電解液を用いて、上記と 同様にしてアルミニウム電解コンデンサを作成した。な * 比較すると、実施例の方がいずれも高い電気伝導率と高い耐電圧値を有していることがわかる。なお、図3に示すように、実施例は、本発明の式(I):

X≥4, Y>0 (I)

お、実施例3で用いた電解液中の水分含量は、カールフィッシャー水分計により測定したところ、0.1 重整%であった。120元における静電容量、100kHzにおける等価直接抵抗(ESR)を測定した。またとれらのコンデンサを125℃で500時間無負荷放置した後に、デバイス特性や外観の変化を調べた。一方、比較例1、5及び6の電解液を使用した場合、耐電圧不足のためコンデンサを作製するととはできなかった。とれらの結果を表4に示す。

[0078]

【表4】

(15)

特開2003-142346

芝芝例1	実施例3	炙烧倒4	Advete feet a
54.5			製筋例16
54.8	54.8	54.8	54.5
55.9	53, 7		88.4
0.0085	0.0003	0.0105	0.0078
0.0067	0.0063		0.0545
口部四九	変化なし		
	0.0065 0.0067	55.9 53.7 0.0065 0.0003 0.0067 0.0063	55.9 53.7 55.2 0.0065 0.0003 0.0105 0.0067 0.0063 0.0107

[0079]表4から、比較例1、5及び6の電解液を 用いたコンデンサは、耐電圧不足のため、作製すること ができなかったのに対し、実施例1、3、4及び15の **電解液を用いて、デバイス特性の良好なコンデンサを作 10 【図面の簡単な説明】** 製することができた。特に、実施例1、3、4の電解液 を用いたコンデンサについて、無負荷試験後に、デバイ ス特性の変化はほとんど認められず、熱安定性に優れた コンデンサであることがわかった。また、外観について は、実施例1及び15の電解液を用いたコンデンサでは 封口ゴム部のみで膨れが観察され、コンデンサ内部での ガス発生が示唆されたのに対し、実施例3及び4の電解 液を用いたコンデンサではこのような膨れもなく、より 熱安定性に優れていることがわかった。

27

[0080]

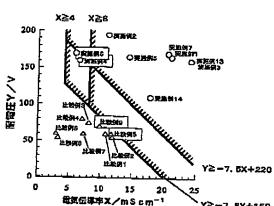
[発明の効果] 本発明によれば、電気伝導率が高く、熱 安定性に優れ、耐電圧性の高い電解コンデンサ用電解液* * が得られる。またとの電解コンデンサ用電解液を使用す ることにより、インビーダンスが低く、熱安定性に優 れ、耐電圧性の高い電気化学素子が得られる。

- 【図1】電解コンデンサの老回型素子の斜視図である。
- 【図2】電解コンデンサの断面図である。
- 【図3】電解液の電気伝導率Xと電解コンデンサの耐電 圧Yとの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- リード線
- 20 5 封口材
 - 外装ケース

[図1] [図2] 200 250 A 100 100 50 Ô



[図3]

フロントページの続き

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁日3番1号 三葖化学株式会社筑波研究所内